

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 0 月 4 日
Date of Application:

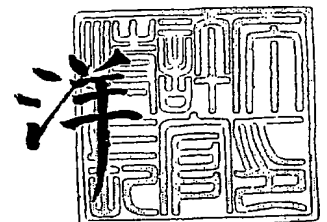
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 9 1 5 0 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 9 1 5 0 6]

出 願 人 東洋紡績株式会社
Applicant(s): ナガセケムテックス株式会社

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P04360TB
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 67/02
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
 【氏名】 佐藤 万紀
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内
 【氏名】 竹内 秀夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内
 【氏名】 田中 眞知子
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
 【氏名】 久保田 冬彦
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 つるが工場内
 【氏名】 形舞 祥一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内
 【氏名】 安田 滋
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内
 【氏名】 西尾 謙一
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内
 【氏名】 大西 敏聖
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000214250
 【氏名又は名称】 ナガセケムテックス株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100092266
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 崇生
 【電話番号】 06-6838-0505
【選任した代理人】
 【識別番号】 100104422
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 梶崎 弘一
 【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 尾崎 雄三
 【電話番号】 06-6838-0505
 【連絡先】 担当

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 谷口 俊彦
 【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403
 【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

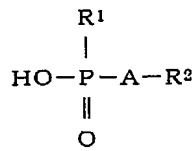
【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9811811

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1) :

【化 1】

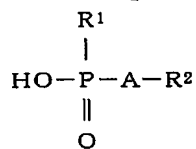


(式中、 R^1 は炭素原子数 1～18 の 1 価の有機基、 R^2 は 1 価の官能基、A は炭素原子数 1～18 の 2 価の有機基を示す。) で表される有機リン系化合物および熱可塑性樹脂を含有してなり、リン含有量として 5000 ppm 以上を含有することを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

一般式 (1) :

【化 2】



(式中、 R^1 は炭素原子数 1～18 の 1 価の有機基、 R^2 は 1 価の官能基、A は炭素原子数 1～18 の 2 価の有機基を示す。) で表される有機リン系化合物が構成成分として組み込まれている熱可塑性樹脂を含有してなり、リン含有量として 5000 ppm 以上を含有することを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

有機リン系化合物が、嵩密度 $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状を呈するものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートおよびポリ乳酸から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 4 記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリエステル樹脂を得る際に用いた重合触媒がゲルマニウム化合物であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

さらに耐候性付与剤を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

耐候性付与剤が、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系および硫黄系の耐候性付与剤から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

ハンター色差計にて測定した L 値 (白度) が 40 以上であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】

275℃における熔融粘度が2000～5000センチポイズであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】

縦1mm以上、横1mm以上、長さ1mm以上のチップ形状を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を口金から熔融棒状ポリマーとして吐出し、冷却水にて固化した後、切断することを特徴とするチップ状成形材料の製造方法。

【請求項13】

口金から吐出した熔融棒状ポリマーを、0.1～0.6秒間空気冷却してから、冷却水にて固化することを特徴とする請求項12記載のチップ状成形材料の製造方法。

【請求項14】

請求項1～11のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を0.5～90重量%および前記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に用いた熱可塑性樹脂と同種または異種の熱可塑性樹脂を含有していることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項15】

請求項1～11のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を0.5～90重量%および前記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に用いた熱可塑性樹脂と同種または異種の熱可塑性樹脂を混合することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】 マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物およびその成形材料の製造方法およびそれらを用いた熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、リン含有量として5000ppm以上含有するマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に関する。また当該マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物からチップ状成形材料を製造する方法に関する。本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、マスターバッチとして同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）に容易に混合することができ、難燃性を付与した各種の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。得られた熱可塑性樹脂組成物は、押出成形、射出成形等により、衣料用繊維や、産業資材用繊維、フィルム、エンジニアリングプラスチック、また接着剤等に利用することができる。

【背景技術】

【0002】

一般的に、熱可塑性樹脂に難燃性を付与する場合、通常の熱可塑性樹脂に難燃剤（化合物、モノマーなど）を添加する方法が行なわれている。しかし、難燃剤の化学構造により、またはその添加量が高濃度になることにより、難燃剤がブリードアウトしたり、得られた熱可塑性樹脂組成物の色が黒ずんだりする等の問題があった。難燃剤としては、リンを含有する化合物のブリードアウトが少ないことが知られている（特許文献1）。しかし、リン系化合物により難燃性を付与するために、高濃度で前記リン系化合物を熱可塑性樹脂に含有させると加工性が低下する傾向があり、高濃度でリンを含有する熱可塑性樹脂組成物は得られていなかった。

【0003】

リン系化合物としては、（2-カルボキシエチル）フェニルホスフィン酸（以下、当該化合物をCPPAともいう。）に代表される有機リン系化合物が知られている（特許文献2）。また、上記のCPPAは、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂の共重合成分として熱可塑性樹脂中に組み込むことができる（特許文献3、4）。共重合時にCPPAの割合を制御して、熱可塑性樹脂中のリン含有量が所定量となるように調整することにより、熱可塑性樹脂組成物に難燃性を持たせることができる。しかし、熱可塑性樹脂中に組み込むCPPAの割合を高くしていくと共重合はできるものの、得られる熱可塑性樹脂の溶融粘度の変動が大きくなり、溶融粘度の調整が困難なことからチップ形状を調整することも困難であった。

【特許文献1】 特開平9-296120号公報

【特許文献2】 特公昭60-21600号公報

【特許文献3】 特開平7-102418号公報

【特許文献4】 特開平7-41649号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、CPPA等の有機リン系化合物を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、リン含有量を高くして難燃性を付与した場合にも、成形加工の容易な熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

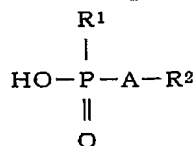
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記的手段により前記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下に示す通りである。

【0006】

1. 一般式（1）：

【0007】

【化3】



【0008】

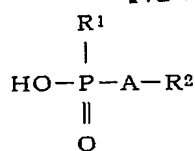
(式中、 R^1 は炭素原子数1～18の1価の有機基、 R^2 は1価の官能基、Aは炭素原子数1～18の2価の有機基を示す。)で表される有機リン系化合物および熱可塑性樹脂を含有してなり、リン含有量として5000ppm以上を含有することを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0009】

2. 一般式(1):

【0010】

【化4】



【0011】

(式中、 R^1 は炭素原子数1～18の1価の有機基、 R^2 は1価の官能基、Aは炭素原子数1～18の2価の有機基を示す。)で表される有機リン系化合物が構成成分として組み込まれている熱可塑性樹脂を含有してなり、リン含有量として5000ppm以上を含有することを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0012】

3. 有機リン系化合物が、嵩密度 $2\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状を呈するものであることを特徴とする上記1または2記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0013】

4. 熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0014】

5. ポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートおよびポリ乳酸から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記4記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0015】

6. 熱可塑性樹脂を得る際に用いた重合触媒がゲルマニウム化合物であることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0016】

7. さらに耐候性付与剤を含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0017】

8. 耐候性付与剤が、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系および硫黄系の耐候性付与剤から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記1～7のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0018】

9. ハンター色差計にて測定したL値(白度)が40以上であることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0019】

10. 275°C における熔融粘度が $2000\sim 5000$ センチポイズであることを特徴とする上記1～9のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0020】

11. 縦1mm以上、横1mm以上、長さ1mm以上のチップ形状を有することを特徴とする上記1～10のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物。

【0021】

12. 上記1～11のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を口金から熔融棒状ポリマーとして吐出し、冷却水にて固化した後、切断することを特徴とするチップ状成形材料の製造方法。

【0022】

13. 口金から吐出した熔融棒状ポリマーを、0.1～0.6秒間空気冷却してから、冷却水にて固化することを特徴とする上記12記載のチップ状成形材料の製造方法。

【0023】

14. 上記1～11のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を0.5～90重量%および前記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に用いた熱可塑性樹脂と同種または異種の熱可塑性樹脂を含有していることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【0024】

15. 上記1～11のいずれかに記載のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を0.5～90重量%および前記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に用いた熱可塑性樹脂と同種または異種の熱可塑性樹脂を混合することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0025】

本発明では、CPPA等の有機リン系化合物を、熱可塑性樹脂に対して高濃度のリン含有量で含有させたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を作製した。かかるマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、リン含有量を5000ppm以上の高濃度で含有する。かかるマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）に容易に均一混合が可能である。そのため、リン含有量を高濃度にした場合にも熔融粘度の調整に係わる問題がなく、チップ形状を容易に制御でき、従来と同様の成形加工性を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。また、かかるマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物はリン含有量が高濃度であるため、同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）に所望のリン含有量を付与でき、難燃性の良好な熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。また得られた熱可塑性樹脂組成物は有機リン系化合物のブリードアウト性が低い。また得られた熱可塑性樹脂組成物は有機リン系化合物を有することから抗菌性にも優れる。

【0026】

また本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、白度に優れる。また耐着色性も良好である。そのため、本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を、同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）に混合して得られる熱可塑性樹脂組成物は、透明性がよく、色調が良好である。特に、CPPA等の有機リン系化合物を、熱可塑性樹脂に共重合等により組み込んだマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、有機リン系化合物と熱可塑性樹脂とが一体化しているため、同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）との分散性が良好で均一に混合でき、透明性の良好な熱可塑性樹脂が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下に本発明について、さらに詳細に説明する。本発明では、有機リン系化合物としては前記一般式(1)で表される化合物が用いられる。前記一般式(1)中のR¹の炭素原子数1～18の1価の有機基としては、たとえば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第3級ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等の低級アルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル等のアリール基、ベンジル基などのアラールキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などがあげられる。またこれらの炭化水素基はハロゲン原子に置換されてもよい。R²は1

価の官能基である。官能基により熱可塑性樹脂中に組み込むことができる。官能基は熱可塑性樹脂の種類に応じて、原料モノマーが有する官能基を有するものが用いられる。熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂の場合には、官能基としては、カルボキシル基、またはそのアルキルエステル、アリールエステル、シクロアルキルエステル等のカルボン酸エステル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシカルボニル基などのエステル形成性官能基が好ましい。Aは炭素原子数1～18の2価の有機基であり、Aとして好ましいものは、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン等のアルキレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン等のアリーレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、1,3-キシリレン基、1,4-キシリレン等があげられる。

【0028】

前記一般式(1)で表される有機リン系化合物の具体例としては、例えば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸、(2-メトキシカルボニルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-ヒドロキシエトキシカルボニルエチル)メチルホスフィン酸、(2-ヒドロキシエトキシカルボニルエチル)フェニルホスフィン酸、(4-カルボキシフェニル)フェニルホスフィン酸、(2-ヒドロキシエチル)フェニルホスフィン酸等が挙げられる。なお一般式(1)で示される有機リン系化合物は、従来公知の方法により合成される。すなわち、H. G. Henning und G. Hilgetag著、J. Prakt. Chem. 29, 86 (1965)記載の方法、及びV. K. Chajrullinその他著、Z. obsc. Chim. 37 (1967) Nr 3, S. 710-714に記載の方法等により合成される。

【0029】

前記有機リン系化合物は、嵩密度が $2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状であることが好ましい。有機リン系化合物を微粉末状にすることによって、リン含有量を高濃度で熱可塑性樹脂に含有させることができ、得られるマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物の透明性、着色性を改善することができる。嵩密度は、取扱いが容易であり、計量精度の高い点から $2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であるのが、熱可塑性樹脂への混合性も良好であり、生産性に優れる。嵩密度は、好ましくは $1.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $1.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。なお、有機リン系化合物を微粉末状にする手段としては、粉碎などの任意の方法で行うことができる。

【0030】

本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(I)は、前記一般式(1)で表される有機リン系化合物および熱可塑性樹脂を含有してなり、前記有機リン系化合物をリン含有量として5000ppm以上を含有するように制御されている。熱可塑性樹脂に、前記有機リン系化合物を含有させる方法は特に制限されない。たとえば、熱可塑性樹脂と有機リン系化合物とを混合する方法があげられる。混合方法は一般的な混合方法を採用できる。

【0031】

また本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)は、前記一般式(1)で表される有機リン系化合物が構成成分として組み込まれている熱可塑性樹脂を含有してなり、リン含有量として5000ppm以上を含有するように制御されている。一般式(1)で表される有機リン系化合物は、共重合等により、熱可塑性樹脂中の構成成分として組み込むことができる。

【0032】

前記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(I)、(II)は、いずれの場合にも、前記リン含有量を変化させることにより、同種または異種の熱可塑性樹脂に自由に最適量を添加することができ難燃性を付与することができる。リン含有量が5000ppm未満では期待する効果が得られず好ましくない。リン含有量は、5000～60000ppmが好ましく、さらには10000～50000ppm、さらには15000～45000ppmが好ましい。

【0033】

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、メタクリル酸・スチレン共重合樹脂、メタクリル樹脂、ブタジエン・スチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリエステルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂またはそれらのアロイ樹脂などが例示される。

【0034】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂、ポリアリルアリレート樹脂、ポリエステルエーテル樹脂、ポリアミド樹脂等である。

【0035】

特に熱可塑性樹脂としてはポリエステル系樹脂が好適である。ポリエステル系樹脂としては、テレフタル酸または1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、少なくとも一種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステル樹脂がましい対象としてあげられる。なお、テレフタル酸成分、またはナフタレンジカルボン酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエステルであってもよく、および/またはグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコールもしくは他のジオール成分で置き換えたポリエステルであってもよい。

【0036】

前記ポリエステル樹脂としては、その繰り返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレンナフタレート単位であることが特に好ましい。

【0037】

ポリエステル系樹脂を構成する前記以外のジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ダイマー酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体があげられるが、本発明においては、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0038】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などがあげられる。

【0039】

また、ポリエステル系樹脂を構成するグリコール成分としてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールがあげられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1, 4-ブチレングリコールが好ましい。

【0040】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどがあげられる。

【0041】

また、ポリエステル樹脂を構成するヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などがあげられる。

【0042】

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどがあげられる。

【0043】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などがあげられる。

【0044】

ポリエステル樹脂を得る方法としては、特別な重合条件を採用する必要はなく、ジカルボン酸および/またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとの反応生成物を重縮合して、ポリエステル樹脂にする際に採用される任意の方法で合成することができる。また、前記一般式(1)で表される有機リン系化合物(但し、 R^2 はエステル形成性官能基である)は、ポリエステル樹脂の製造時に添加されるが、その添加時期は、エステル化工程の初期から、初期縮合後期までの任意の段階で添加できる。

【0045】

前記一般式(1)で表される有機リン系化合物をポリエステル樹脂に共重合する場合に、前記有機リン系化合物を予め塩基性有機化合物と反応させてから添加するのが好ましい。塩基性有機化合物としては、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン化合物、トリエチルアミン酢酸塩、シクロヘキシルアミン酢酸塩、ピリジン酢酸塩等の有機酢酸塩、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミドが挙げられる。有機リン系化合物との反応は無溶媒、溶媒中のいずれでもよく、好ましくは、ポリエステル製造原料であるジオールもしくはそのエステル形成性誘導体中で反応させることが添加の工程上有利である。なお、塩基性化合物が水酸化ナトリウムや酢酸ナトリウムのような金属塩の場合、ポリエステルの製造時にテレフタル酸等の酸成分の金属塩が沈降し、ポリマーが白濁する

ので好ましくない。

【0046】

ポリエステル樹脂の重合触媒は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、ジルコニウム化合物、マンガン化合物、ナトリウム化合物、リチウム化合物、カリウム化合物、アルミニウム化合物など従来公知の任意のものを使用できる。これらのなかでも、黒ずみを抑制するために、ゲルマニウム化合物、アルミニウム化合物などの触媒を用いることが好ましい。特にゲルマニウム化合物が好ましい。

【0047】

本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）からチップ状（ペレット状）の成形用材料を得る方法は、特に制限されず、一般的な成形方法を採用できる。

【0048】

但し、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（II）を得るにあたって、一般式（1）で表される有機リン系化合物を熱可塑性樹脂の構成成分として共重合させる場合、特にポリエステル樹脂などに共重合する場合において、熱可塑性樹脂中のリン含有量が高濃度になると結晶化速度が遅くなり、非晶化する傾向になる。従って、このような場合には、共重合完了後に冷却水にて固化し、チップ状にカットする場合に最適化条件を選択することが好ましい。反応終了後に口金から吐出され、棒状となった高濃度のリン含有量の熔融ポリマーは、冷却水にて固化する前に、空気冷却に保持するのが好ましい。冷却水に浸水するまでの空気冷却時間としては0.1～0.6秒間保持するのが好ましく、さらには0.15～0.5秒間保持するのが好ましい。さらに好ましくは0.2～0.3秒間保持するのが好ましい。この空気冷却時間が0.1秒間より短い場合は、成形前の乾燥工程においてペレット相互の融着を防止することが困難になる場合があり、かえって融着を助長することもある。また0.6秒間より長い場合は、小孔から吐出された棒状ポリマー相互の融着を生じやすく、さらに切断された場合には融着ペレットとなっている場合がある。このような融着ペレットは乾燥工程に供することはできない。この空気冷却時間が選ばれる理由をさらに考察する。吐出された熔融されたポリマーは、ポリエステル樹脂の融点（ポリエチレンテレフタレートの場合には一般的には約260℃）を超える温度であるが、水中では一瞬にして少なくとも表面は100℃近傍まで冷却され固化して結晶化しない。

【0049】

冷却に用いられる空気は任意である。室内の空気の温度、湿度を調節したものでよい。また風速をコントロールしたものでよい。空気の温度としては、空気温調のためのエネルギーの経済性の面から5～50℃のものが好ましく用いられる。

【0050】

空気冷却された線状ポリマーは、冷却水に接触されて固化され、その後、切断されてペレット状の成形用材料となる。冷却水の温度としては5～40℃が好適である。一般的には、冷却水がペレット搬送の役割を持たせる目的で、冷却水中で切断する方法が好ましく用いられる。本発明はこのような条件を選択することにより、非結晶傾向のポリマーでも充分に冷却効果で、固化することができる。

【0051】

本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）には、二価金属化合物を含有することができる。二価金属量は、一般式（1）で表される有機リン系化合物に対して、 $0 \leq \text{二価金属量} \leq 250 \text{ ppm}$ の範囲の二価金属化合物を含有させるのが好ましい。二価金属化合物を前記範囲で含有させることにより、熱可塑性樹脂の色調を良好に維持することができる。例えば熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂の場合について説明する。すなわち、二価金属化合物を1 ppm以上存在させることで、触媒であるアンチモン化合物よりも還元性の高い二価金属化合物が優先的に還元され、アンチモン化合物の還元物による黒ずみが抑制される。一方、二価金属量が多くなると、有機リン系化合物とコンプレックスを形成して不溶解物を生成し易く、たとえばポリエステルを成形する際の異物の原因

となり操業性を悪くする傾向がある。そのため、有機リン系化合物に対する二価金属量は 1 ppm 以上 250 ppm 以下とされる。二価金属化合物の量は、さらには 1 ppm 以上 150 ppm 以下とするのが好ましい。より好ましくは 5 ppm 以上 100 ppm 以下である。

【0052】

なお、前記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物へ二価金属化合物を含有させる方法は、一般式(1)で表される有機リン系化合物に対し二価金属化合物が前記所定量含まれていれば、その調製法は特に制限されない。例えば、前記化合物を製造した結果、その不純物として前記所定量の二価金属化合物を含むものや、当該化合物に二価金属化合物が前記所定量になるように別途二価金属化合物を配合することにより調製したものを用いることができる。また前記所定量の二価金属量となるように、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に二価金属化合物を配合する方法を採用できる。

【0053】

前記二価金属化合物としては、各種の亜鉛化合物、マンガン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物、銅化合物、鉄化合物、コバルト化合物などがあげられる。その中でも、特に亜鉛化合物が好ましい。

【0054】

また本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(I)、(II)には耐候性付与剤を含有することができる。耐候性付与剤により、より耐着色性に優れた熱可塑性樹脂組成物とするができる。耐候性付与剤としては、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系および硫黄系の耐候性付与剤から選ばれた少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0055】

また、前記の通り、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物、特に組成物(II)をチップ状にカットする場合には、リン含有量が高濃度では融点が著しく低く、カットが困難であるが、耐候性付与剤を添加することによりチップ状にカットしやすくなり、かつ形状も均一にカットできる。マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物の極限粘度が0.4以上、さらには0.5以上で、リン含有量が10000 ppm以上、さらには15000 ppm以上、さらには20000 ppm以上の場合には特に有効である。

【0056】

たとえば、具体的に併用する添加剤としては、ヒンダードアミン系の具体例としては、ポリ[{ (6-(1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル) } (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ }ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ } }] (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名: キマソープ944LD)、コハク酸ジメチル-1-ヒドロキシエチル]-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名: チヌビン622LD)、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名: チヌビン144)などがあげられる。

【0057】

含窒素ヒンダードフェノール系の具体例としては、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌル酸(日本サイアナミド社製の商品名: サイアノックス1790)、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌル酸(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名: IR3114)などがあげられる。

【0058】

金属塩ヒンダードフェノール系の具体例としては、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-モノ-エチル-ホスホネートのカルシウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名: IR1425WL)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキ

シーベンジルーモノーエチルーホスホネートのニッケル（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名：イルガスターブ2002）、または同上化合物のマグネシウム塩などがあげられる。

【0059】

フェノール系の具体例としては、4-*t*-ブチルカテコール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシル）ベンゼン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名：IR1330）、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の商品名：IR1010）などがあげられる。

【0060】

ヒンダードフェノール系の具体例としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（住友化学社製の商品名：スミライザーBHT）、*n*-オクタデシル-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2-*t*-ブチル-6-（3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、1, 3, 5-トリス（4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル）イソシアヌレート、テトラキス〔メチレン-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕-メタン（住友化学社製の商品名：スミライザーBP-101）、〔3, 9-ビス〔2-3-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンなどがあげられる。

【0061】

硫黄系の具体例としては、ジラウリルチオジプロピオネート（DLTDP）、ジミリスチリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート（DSTDP）、ペンタエリスリトール-テトラキス（ β -ラウリルチオプロピオネート）、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどがあげられる。

【0062】

これら耐候性付与剤の配合量としては、上記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）の場合には熱可塑性樹脂の合計量100重量部に対して、上記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（II）の場合には、前記一般式（1）で表される有機リン系化合物を構成成分として組み込んだ熱可塑性樹脂100重量部に対して、10重量部以下とするのが好ましい。より好ましくは0.001重量部以上10重量部以下、さらに好ましくは0.01重量部以上1重量部以下配合である。

【0063】

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）に耐候性付与剤を添加する方法としては、任意の時期、方法を選択できる。例えば、添加の時期としては、以下の工程での添加が可能である。できるだけ早い工程での添加が熱劣化を抑制する上では好ましい。
工程（1）：前記一般式（1）で表される有機リン系化合物の合成工程。
工程（2）：前記一般式（1）で表される有機リン系化合物を熱可塑性樹脂に混合しマスターバッチ熱可塑性樹脂組成物（I）を得る工程。
工程（3）：前記一般式（1）で表される有機リン系化合物を共重合したマスターバッチ熱可塑性樹脂組成物（II）を得る工程。
工程（4）：上記工程（1）～（3）で得られたマスターバッチ熱可塑性樹脂組成物を同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）と混合し、熱可塑性樹脂組成物を得る工程。

【0064】

上記の各種耐候性付与剤を添加することにより、リン含有量が高濃度で含有していてもマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）は白度が向上する。

【0065】

また、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）には、少量の他の任意

の重合体や酸化防止剤、制電剤、染色改良剤、染料、顔料、艶消し剤、微細孔形成剤、抗菌剤、蛍光増加剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0066】

前記添加剤は適宜に選択して用いられるが、蛍光増加剤は効果的に白度を向上させる点で好適である。蛍光増加剤としては、ユビテックスOB（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、OB-1（イーストマン・コダック社製）、ホスタルックスKS（クラリアント社製）等があげられる。また添加剤はその配合時期も特に制限されないが、蛍光増加剤は、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に配合するのが好ましい。蛍光増加剤の配合量としては、上記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）の場合には熱可塑性樹脂の合計量100重量部に対して、上記マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（II）の場合には、有機リン系化合物を構成成分として組み込んだ熱可塑性樹脂100重量部に対して、1重量部以下とするのが好ましい。より好ましくは0.1重量部以下、さらに好ましくは0.0001重量部以上0.01重量部以下配合である。

【0067】

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）は、275℃における熔融粘度が2000～5000センチポイズであることが、チップのカット性、熱可塑性樹脂との混合性の点から好ましい。前記熔融粘度は2500～4500センチポイズ、さらには3000～4000センチポイズであるのが好ましい。

【0068】

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）から得られたチップ状（ペレット状）の成形用材料の形状は特に制限はない。一般的には平板状、偏平柱状、偏平円柱状、偏平角柱状である。また、寸法の最も小さい部分（厚み、直径）が1mm以上で寸法の最も大きい部分（長さ）が10mm程度までのものが好ましい。マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物のチップ形状は、縦（短径）1mm以上、横（長径）1mm以上、長さ1mm以上、好ましくは縦1～5mm、横1～5mm、長さ1～8mmである。チップ形状をこの大きさにすることにより、特に異種の熱可塑性樹脂へ混合する場合に容易に溶解し、均一混合しやすくなる。

【0069】

またチップ形状がこの大きさであれば、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）のリン含有量が高濃度であり、極限粘度が0.5以上、さらに0.6以上、さらには1.3以上である場合にも、容易に均一にチップ状にカットすることができる。このように本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）は、リン含有量が高濃度の場合にも従来と同様にチップ形状のものを得ることができる。

【0070】

さらにマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）から得られたペレット状の成形用材料は、水分率が0.1重量%以下、さらには0.05重量%以下、さらには0.03重量%以下であるのが好ましい。水分率が0.1重量%以下であれば十分に乾燥されており、ブロッキングや偏析もなくなる。

【0071】

本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）は、これを同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）に混合して、リンを所定量含有した熱可塑性樹脂組成物を製造する。

【0072】

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）は、ハンター色差計にて測定したL値（白度）が40以上であるのが好ましく、さらには、45以上であるのが好ましい。このように本発明のマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）はL値が大きく白度が良好である。またマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）は、着色が少なく耐着色性も良好である。ハンター色差計にて測定したb値は15以下であるのが好ましく、さらには10以下であるのが好ましい。そのため、これを同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）に混合しても、得られる熱可塑性樹脂組成物の白

度は、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物（I）、（II）を混合する前の通常の熱可塑性樹脂（ベースレジン）と殆ど変わらない。

【0073】

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、得られる熱可塑性樹脂組成物が所望するリン含有量により適宜に調整できるが、通常、得られる熱可塑性樹脂組成物の0.5～90重量%とするのが好ましい。さらには、1～50重量%、さらには10～30重量%であるのが好ましい。得られた熱可塑性樹脂組成物におけるリン含有量は特に制限されないが、1000ppm以上、さらには2000ppm以上、さらには4000ppm以上である場合に有効である。従来は、前記範囲でリン含有量を含む熱可塑性樹脂組成物は成形加工が困難であったが、本発明では容易に行なうことができる。

【0074】

同種または異種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）は、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物に用いた熱可塑性樹脂と同様のものを例示できる。マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物は、同種の熱可塑性樹脂（ベースレジン）への適用が好適であり、マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物の熱可塑性樹脂としてポリエステル系樹脂を用いた場合には、熱可塑性樹脂（ベースレジン）もポリエステル系樹脂を用いるのが好ましい。

【実施例】

【0075】

本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。なお、各例中の「部」および「%」はいずれも重量基準である。また各評価値は以下の方法により測定した値である。

【0076】

（マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物の物性等）

（1）元素含有量：亜鉛金属含有量、リン含有量は、原子吸光分析により測定した。

（2）極限粘度：フェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタン混合溶液（重量比（3／2）、30℃で測定した。

（3）溶融粘度：東洋精機社製のキャピログラフ（形式IC）を用いて測定した。バレル内径は10mmであった。窒素を噴かせながらサンプルをバレルに詰めた。サンプル充填は30秒間以内に終わらせるようにした。サンプルを充填してから3分間後から測定を開始して、測定開始後3分間以内に測定を終わらせるようにした。測定には内径1mmのダイを用いた。管長補正を行うために管長10mm、20mm、40mmのダイを用いた。測定温度は275℃でそれぞれのダイに対して、シリンダー速度：0.5、1、5、10、50、100、500mm/minでの測定を行った。測定結果に関してバグレイプロットを用いて圧力差の末端補正値を求め、圧力差を補正した。下式に基づきトラウトン溶融粘度を求めた。トラウトン溶融粘度測定は、溶融粘度 $\eta = \tau_w / \dot{\gamma}_w$ 、により求めた。 τ_w ：剪断圧力、 $\dot{\gamma}_w$ ：剪断速度、でありこれらは実験、計算により求めた。 $\dot{\gamma}_w$ は、 $\dot{\gamma}_w = 32Q / (\pi D^3)$ 、から求めた。Q：吐出量（cm³/分）、D：ノズル口径（cm）、である。 τ_w は、 $\tau_w = \Delta P / 4 (L/D)$ 、から求めた。 ΔP ：ノズル背圧（kgf/cm²）、L：ノズルランド長（cm）、である。

（4）気化装置を通じた後、水分率（%）：カールフィシャー水分率計より測定した。

（5）カラー値：ポリエステルチップをハンター色差計にて測定した。L値は大きくなるほど白色味の強いこと、b値は大きくなるほど黄色味の強いことを示す。

（6）透明性：得られた樹脂組成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解して、10g/100mlの溶液として、日本電色工業株式会社の濁度計NDH2000を用いて室温（23℃）で測定した。測定方法は、JIS規格JIS-K7105により、セル長1cmのセルを用いて、溶液の拡散透過光（DF）と全光線透過光（TT）を測定し、下記計算式より、Haze（%）を求めた。Haze（%）=（DF/TT）×100。Hazeは10%以下であるのが好ましく、さらには5%以下であるのが好ましい。

【0077】

（ベースレジンを含む熱可塑性樹脂組成物の物性等）

(7) 難燃性: 消防安第65号に準拠して限界酸素指数(LOI)で評価した。また、JIS L-1091D法に準じて評価した。接炎回数3回以上で合格である。

(8) 分散性: フィルムのHaze(%)。室温(23℃)下に保管したフィルムを、ヘイズメーター(日本電色工業(株)製、Model NDH2000)により測定した。測定値は、下記式によりシート厚み100μmのヘイズ値に換算した。ヘイズ(%)=(実測ヘイズ(%)×(100/A))。A: フィルム厚み(μm)である。Hazeは5%以下であるのが好ましく、さらには3%以下であるのが好ましい。

【0078】

参考例1

(有機リン系化合物の合成)

特公昭60-21600号公報記載の方法により、(2-カルボキシエチル)フェニルホスイン酸(CPPA)を合成し、次いで水から再結晶した。融点160℃であった。CPPAは、一般式(1)においてR¹はフェニル基、R²はカルボキシル基、Aはエチレン基である。

【0079】

嵩密度は、試験管に計量した1gの微粉末CPPAを入れて、その時の容積を読み取った。形状は微粉末状で、嵩密度は1.8cm³/gであった。得られたCPPAにおける亜鉛金属含有量は0ppmであった。

【0080】

実施例1

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)の作製)

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸1338部、上記参考例1で得られたCPPA416部(得られるポリマーに対してリン含有量30000ppm)と1000部のエチレングリコールを仕込み、さらに三酸化アンチモンを7.29部、トリエチルアミン30.4部を加えて、245℃、ゲージ圧2.5kg/cm²でエステル化に生成する水を逐次除去しながら2時間エステル化反応を行った。続いて1時間で系の温度を275℃まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて0.1mmHgとし、この条件下で熔融粘度が3500ポイズ(275℃)になるまで縮重合を行った。この後、熔融状態でφ10mmの円形小孔から吐出し、25℃の空気中、0.25秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径4.0mm、短径2.5mm、長さ4.0mmの断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は0.02%であった。

【0081】

得られたペレット(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物)は、リン含有量30000ppm、極限粘度は0.65、カラー値は、L=41、b=7.2であった。

【0082】

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(I)の作製)

通常のポリエチレンテレフタレート(PET)に参考例1で得られたCPPAを、ベント付二軸混練機を用いて混合し、リン含有量が30000ppmになるように調整したマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物を得た。熔融粘度は3500ポイズ(275℃)であった。極限粘度、カラー値は、表1に示す。

【0083】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(I)、(II)をそれぞれ表1に示すように、これを各種ポリエステル樹脂(ベースレジン)にベント付二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が6000ppmになるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0084】

実施例2

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)の作製)

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 70 重量部に対して、チタンテトラブトキシドを加え(酸成分に対してチタン原子として 50 ppm)、さらに上記参考例 1 で得られた CPPA 22 部を添加し常圧にて 150℃で攪拌を開始し、温度を 200℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。180 分間経過後、45 分間を要して温度を 200℃から 250℃まで昇温しつつ、反応系の圧力を徐々に下げて 13.3 Pa とした。さらに 250℃、13.3 Pa で熔融粘度が 3500 ポイズ (275℃) になるまで重縮合反応を行った。この後、熔融状態で ϕ 10 mm の円形小孔から吐出し、25℃の空気中、0.25 秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径 4.0 mm、短径 2.5 mm、長さ 4.0 mm の断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は 0.02% であった。

【0085】

得られたペレット (マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物) は、リン含有量 30000 ppm、極限粘度は 0.75、カラー値は、 $L=60$ 、 $b=11.1$ であった。

【0086】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物 (II) を表 1 に示すように、これを各種ポリエステル樹脂 (ベースレジン) に二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が 6000 ppm になるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0087】

実施例 3

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物 (II) の作製)

テレフタル酸ジメチルと 1, 3-プロパンジオールを 1:2 のモル比で仕込み、理論ポリマー量の 0.1% に相当する酢酸カルシウムと酢酸コバルトの混合物 (9:1) を加え、続いて上記参考例 1 で得られた CPPA を添加し (得られるポリマーに対してリン含有量が 3000 ppm となるように) 徐々に昇温し 240℃でエステル交換反応を完結させた。得られたエステル交換物にチタンテトラブトキシドを理論ポリマー量の 0.1% 添加し、270℃で 0.1 mmHg まで減圧し、熔融粘度が 3500 ポイズ (275℃) になるまで反応させた。この後、熔融状態で ϕ 10 mm の円形小孔から吐出し、25℃の空気中、0.25 秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径 4.0 mm、短径 2.5 mm、長さ 4.0 mm の断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は 0.02% であった。

【0088】

得られたペレット (マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物) は、リン含有量 30000 ppm、極限粘度は 1.1、カラー値は、 $L=56$ 、 $b=10.3$ であった。

【0089】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物 (II) を表 1 に示すように、これを各種ポリエステル樹脂 (ベースレジン) にベント付二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が 6000 ppm になるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0090】

実施例 4

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物 (II) の作製)

実施例 1 において、三酸化アンチモンの代わりに二酸化ゲルマニウム (酸成分に対してゲルマニウム原子として 200 ppm) を触媒として用いた以外は、実施例 1 と同様に縮重合を行った。この後、熔融状態で ϕ 10 mm の円形小孔から吐出し、25℃の空気中、0.25 秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径 4.0 mm、短径 2.5 mm、長さ 4.0 mm の断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は 0.02% であった。

【0091】

得られたペレット (マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物) は、リン含有量 30000

p p m、極限粘度は0.66、カラー値は、 $L=51$ 、 $b=12.2$ であった。

【0092】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)を表1に示すように、これを各種ポリエステル樹脂(ベースレジン)にベント付二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が6000 p p mになるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0093】

実施例5

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)の作製)

実施例1において、CPPAの使用量を得られるポリマーに対してリン含有量が2000 p p mになるように変えたこと以外は、実施例1と同様に縮重合を行った。この後、熔融状態で $\phi 10$ mmの円形小孔から吐出し、25℃の空気中、0.25秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径4.0 mm、短径2.5 mm、長さ4.0 mmの断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は0.02%であった。

【0094】

得られたペレット(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物)は、リン含有量2000 p p m、極限粘度は0.66、カラー値は、 $L=49$ 、 $b=11.7$ であった。

【0095】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)を表1に示すように、これを各種ポリエステル樹脂(ベースレジン)に二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が6000 p p mになるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0096】

実施例6

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)の作製)

実施例1において、CPPAの使用量を得られるポリマーに対してリン含有量が4000 p p mになるように変えたこと以外は、実施例1と同様に縮重合を行った。この後、熔融状態で $\phi 10$ mmの円形小孔から吐出し、25℃の空気中、0.25秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径4.0 mm、短径2.5 mm、長さ4.0 mmの断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は0.02%であった。

【0097】

得られたペレット(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物)は、リン含有量4000 p p m、極限粘度は0.65、カラー値は、 $L=42$ 、 $b=10.7$ であった。

【0098】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)を表1に示すように、これを各種ポリエステル樹脂(ベースレジン)にベント付二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が6000 p p mになるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0099】

実施例7

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物(II)の作製)

実施例1においてポリマーを製造する際に酢酸亜鉛(CPPAに対して亜鉛金属量が20 p p m)を添加したこと以外は実施例1と同様に縮重合を行った。この後、熔融状態で $\phi 10$ mmの円形小孔から吐出し、25℃の空気中、0.25秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径4.0 mm、短径2.5 mm、長さ4.0 mmの断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は0.02%であった。

【0100】

得られたペレット(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物)は、リン含有量3000 p p m、極限粘度は0.66、カラー値は、 $L=48$ 、 $b=10.2$ であった。亜鉛金属量(対CPPA)は20 p p mであった。

【0101】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物 (I I) を表 1 に示すように、これを各種ポリエステル樹脂 (ベースレジン) にベント付二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が 6000 ppm になるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0102】

実施例 8

(マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物 (I I) の作製)

実施例 4 においてエステル化終了後、得られたポリマーに蛍光増白剤 (ポリマーに対して 30 ppm, ホスタルックス KS, クリアラント社製) を加え、その後に縮重合を行ったこと以外は実施例 4 と同様の操作を行った。この後、熔融状態で ϕ 10 mm の円形小孔から吐出し、25℃の空気で、0.25秒冷却保持した後、15℃の水中で冷却固化後、長径 4.0 mm、短径 2.5 mm、長さ 4.0 mm の断面が楕円形のペレットに切断した。乾燥後のペレットの含水率は 0.02% であった。

【0103】

得られたペレット (マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物) は、リン含有量 30000 ppm、極限粘度は 0.63、カラー値は、L=59、b=8.7 であった。

【0104】

(熱可塑性樹脂組成物の作製)

上記で得られたマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物 (I I) を表 1 に示すように、これを各種ポリエステル樹脂 (ベースレジン) にベント付二軸混練機で熔融混合し、リン含有量が 6000 ppm になるように調整したポリエステル樹脂組成物を得た。

【0105】

【表 1】

| マスタ- バッチ用熱 可塑性樹 脂組成物 | 熱可塑性樹脂の種類 | | 実施例1 | | 実施例2 | | 実施例3 | | 実施例4 | | 実施例5 | | 実施例6 | | 実施例7 | | 実施例8 | | |
|-------------------------------|-------------|------------------|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|
| | 物性 | リン含有量 (ppm) | CPPA添加(I) | PET | PBT | PBT | PTT | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | |
| | | CPPA共重合(II) | 30000 | - | 30000 | 30000 | 30000 | 30000 | 30000 | 30000 | 30000 | 20000 | 40000 | 30000 | 30000 | 30000 | 30000 | | |
| | | 亜鉛含有量(対CPPA:ppm) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20 | - | - | |
| | | 極限粘度 | 0.65 | 0.63 | 0.75 | 1.1 | 1.1 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.65 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.63 | | |
| | | カラー値 | L値 | 41 | 57 | 60 | 56 | 51 | 49 | 42 | 48 | 59 | 10.7 | 10.2 | 8.7 | 0.7 | | | |
| | | b値 | 7.2 | 4.3 | 11.1 | 10.3 | 12.2 | 11.7 | 11.7 | 10.7 | 10.2 | 8.7 | 0.9 | 1.1 | 0.7 | | | | |
| | | 透明性 | Haze(%) | 0.8 | 3.8 | 1.1 | 0.9 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.9 | 1.1 | 0.7 | | | |
| | | ベースレジンの種類 | | PET | | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET |
| | | リン含有量 (ppm) | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | |
| 物性 | LOI | 28 | 29 | 29 | 29 | 28 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | | |
| 分散性 | Haze(%) | 1 | 1.2 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | | |
| 熱可塑性樹脂組成物 | ベースレジンの種類 | | PBT | | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | PBT | |
| | リン含有量 (ppm) | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | |
| | 物性 | LOI | 26 | 27 | 25 | 24 | 26 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 26 | 26 | 27 | 27 | |
| | 分散性 | Haze(%) | 0.9 | 2 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.8 | 0.8 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 0.9 | |
| | ベースレジンの種類 | | PTT | | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | PTT | |
| | リン含有量 (ppm) | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | |
| | 物性 | LOI | 25 | 25 | 24 | 23 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 25 | 25 | |
| | 分散性 | Haze(%) | 0.6 | 1.4 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 0.8 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | |
| | ベースレジンの種類 | | PLA | | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | PLA | |
| | リン含有量 (ppm) | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | |
| 物性 | LOI | 22 | 22 | 19 | 20 | 21 | 21 | 21 | 21 | 21 | 22 | 22 | 21 | 21 | 21 | 22 | 22 | | |
| 分散性 | Haze(%) | 0.7 | 1.7 | 0.8 | 0.5 | 0.8 | 0.8 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | | |

表 1 中、PET: ポリエチレンテレフタレート、PBT: ポリブチレンテレフタレート、PTT: ポリトリメチレンテレフタレート、PLA: ポリ乳酸、である。

【0106】

実施例 1-1 ~ 8-1

上記実施例 1 ~ 8 で得られたマスターバッチ用熱可塑性組成物 (I)、(II) に添加剤 (耐候性付与剤) を添加した場合について、表 2 にその効果を示す。マスターバッチ用熱可塑性組成物 (I) では熱可塑性樹脂と CPPA の混合時に添加剤を添加した。マスターバッチ用熱可塑性組成物 (II) ではポリマーの合成時に添加剤を添加した。添加量はマスターバッチ用熱可塑性樹脂に対して、0.1% となるようにした。

【0107】

【表 2】

| 熱可塑性樹脂の種類 | | 実施例1-1 | | 実施例2-1 | 実施例3-1 | 実施例4-1 | 実施例5-1 | 実施例6-1 | 実施例7-1 | 実施例8-1 |
|----------------|------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| リン含有量 (ppm) | CPPA添加(I) | - | 30000 | - | - | - | - | - | - | - |
| | CPPA共重合(II) | 30000 | - | 30000 | 30000 | 30000 | 20000 | 40000 | 30000 | 30000 |
| | 亜鉛含有量(対CPPA:ppm) | - | - | - | - | - | - | - | 20 | - |
| 添加剤A | 添加量(%) | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | 物性 | 極限粘度 | 0.65 | 0.63 | 0.74 | 1.1 | 0.66 | 0.66 | 0.64 |
| | L値 | | 49 | 59 | 62 | 56 | 57 | 53 | 42 | 50 |
| | b値 | | 6.4 | 4.6 | 7.3 | 6.9 | 10.1 | 8.9 | 8.2 | 5.9 |
| 添加剤B | 添加量(%) | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | 物性 | 極限粘度 | 0.66 | 0.62 | 0.77 | 1.3 | 0.66 | 0.64 | 0.66 |
| | L値 | | 45 | 58 | 64 | 59 | 59 | 52 | 40 | 48 |
| | b値 | | 5.5 | 4.2 | 10.1 | 8.9 | 11.5 | 10.1 | 8.2 | 7.5 |
| 添加剤C | 添加量(%) | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | 物性 | 極限粘度 | 0.64 | 0.63 | 0.73 | 1 | 0.66 | 0.63 | 0.65 |
| | L値 | | 46 | 59 | 66 | 57 | 56 | 49 | 39 | 52 |
| | b値 | | 5.3 | 4.5 | 11.8 | 7.2 | 10.2 | 6.9 | 7.2 | 8.4 |
| 添加剤D | 添加量(%) | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | 物性 | 極限粘度 | 0.67 | 0.62 | 0.75 | 1.1 | 0.66 | 0.64 | 0.63 |
| | L値 | | 44 | 61 | 61 | 59 | 55 | 51 | 41 | 53 |
| | b値 | | 5.9 | 5.2 | 8.4 | 9.5 | 8.8 | 7.9 | 9.8 | 6.5 |

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物

マスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物

なお、表2中の添加剤は、

- A: 4-tert-ブチルカテコール、
B: 1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)
イソシアヌル酸 (日本サイアナミド (株) 製: 商品名サイアノックス 1790)
C: 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルーモノ-エチルーホスホネートの
カルシウム塩 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製: 商品名 IR 1425WL)、
3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルーモノ-エチルーホスホネートのニ
ッケル塩 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製: 商品名でイルガスターブ 2002)
D: 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド
ロキシル) ベンゼン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製: 商品名 IR 1330)

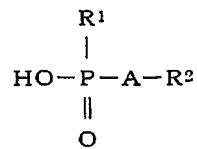
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 有機リン系化合物を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、リン含有量を高くして難燃性を付与した場合にも、成形加工の容易な熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 一般式（１）：

【化１】



（式中、 R^1 は炭素原子数１～１８の１価の有機基、 R^2 は１価の官能基、 A は炭素原子数１～１８の２価の有機基を示す。）で表される有機リン系化合物および熱可塑性樹脂を含有してなり、リン含有量として５０００ppm以上を含有することを特徴とするマスターバッチ用熱可塑性樹脂組成物と、同種または異種の熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2004-291506 |
| 受付番号 | 50401691911 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成16年10月 5日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成16年10月 4日 |
|-------|-------------|

特願 2004-291506

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

| | |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月10日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 |
| 氏 名 | 東洋紡績株式会社 |

特願 2 0 0 4 - 2 9 1 5 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 1 4 2 5 0]

| | |
|----------|---------------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 0 年 5 月 3 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号 |
| 氏 名 | ナガセケムテックス株式会社 |

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018266

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-291506
Filing date: 04 October 2004 (04.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.